

Упорядочение диполей молекул воды в нанопорах кордиерита: вычисления методом Монте-Карло

В.А. Абалмасов

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
e-mail: abalmasov@iae.nsc.ru

Вода играет важную роль в жизни человека и изучение её свойств на молекулярном уровне имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Молекулы воды, благодаря своим малым размерам и большому электрическому дипольному моменту, также являются уникальными объектами для моделирования и исследования дипольных систем на наномасштабе. Это важно для изучения сегнетоэлектриков и, в особенности, релаксоров, свойства которых связывают с динамикой полярных нанорегионов.

Молекулы воды, локализованные в нанопорах минералов берилла и кордиерита (Рис. 1а), находятся в узлах треугольной решётки на расстоянии около 1 нм друг от друга в плоскости ab и 0.5 нм вдоль оси c (Рис. 1б). Учитывая малые размеры молекул воды около 0.28 нм, рассматривать их электростатическое взаимодействие в данном случае можно в дипольном приближении. При низких температурах дипольное взаимодействие должно приводить к фазовому переходу и упорядочению диполей.

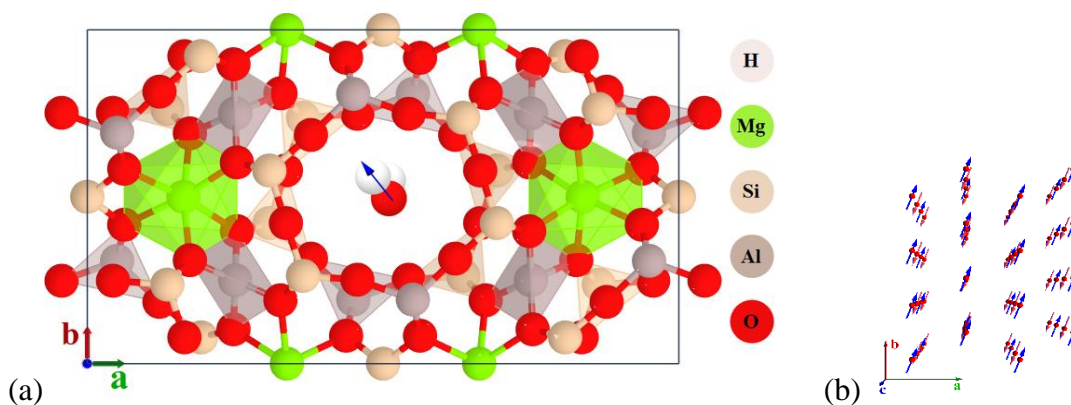


Рисунок 1. Полость в кристалле кордиерита с молекулой воды (а) и треугольная решётка диполей молекул воды в кордиерите (б).

Действительно, согласно недавним экспериментальным данным [1], диэлектрическая проницаемость и теплоёмкость, обусловленные молекулами воды в кристалле кордиерита, $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$, имеют особенность при температурах около 3-5 К и 15-30 К, что указывает на вероятный фазовый переход упорядочения диполей молекул воды при этих температурах. При этом зависимость диэлектрической проницаемости от частоты близка к релаксаторному поведению.

Для описания фазового перехода мы рассматриваем взаимодействие всех диполей молекул воды \mathbf{p}_i и \mathbf{p}_j , расположенных на расстоянии \mathbf{r}_{ij} друг от друга, с соответствующим гамильтонианом:

$$H = (8\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{-1} \sum_{ij} r_{ij}^{-3} (\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j - 3(\mathbf{p}_i \mathbf{n}_{ij})(\mathbf{p}_j \mathbf{n}_{ij})), \quad (1)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ_r – диэлектрическая проницаемость кристалла. Четыре возможных направления диполей определяются взаимодействием молекулы воды с кристаллической решёткой. Угол между диполем и осью b принят равным 20 градусам.

Стандартное приближение среднего поля недостаточно для описания систем с фрустрированными взаимодействиями, а его модификации также обладают конечной точностью и не всегда удобны в применении. Надёжным методом исследования (1) является численный метод Монте-Карло, опробованный нами ранее на примере кристалла KDP [2]. Этот метод позволяет получить термодинамически равновесные конфигурации

диполей при каждой температуре (Рис. 2) и термодинамические величины, а также их флуктуации, и на основании этих данных вычислить теплоёмкость и диэлектрическую проницаемость [3] (Рис. 3а).

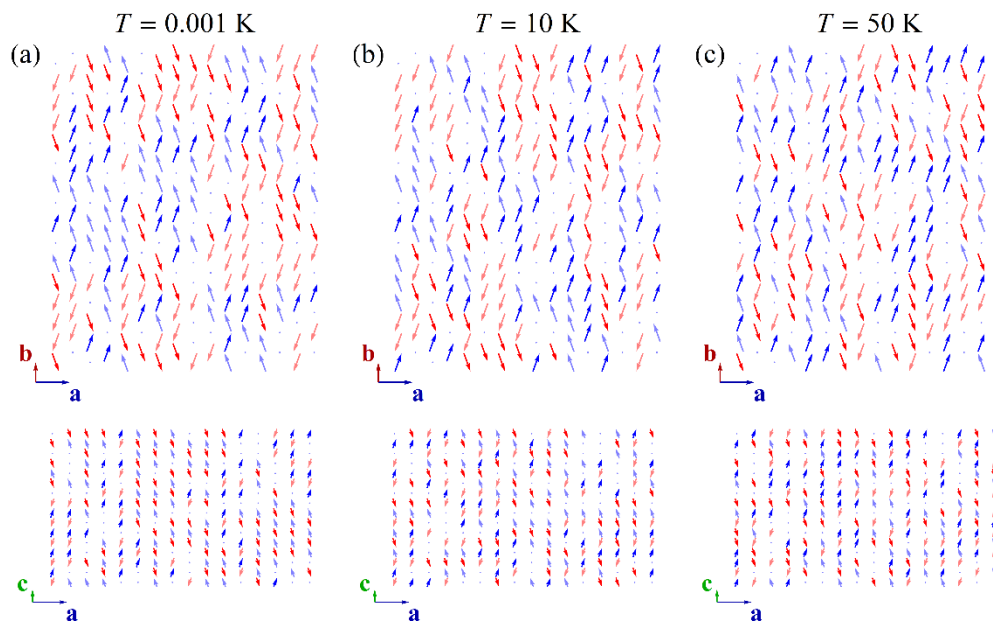


Рисунок 2. Конфигурация диполей при разных температурах.

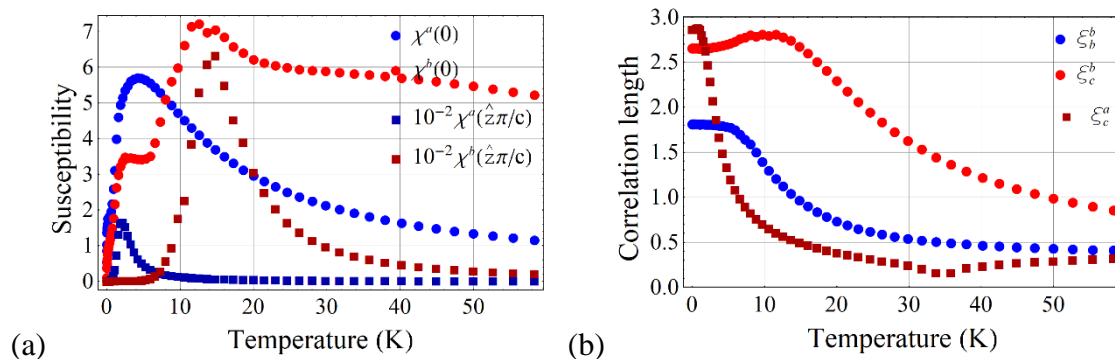


Рисунок 3. Диэлектрическая проницаемость (а) и корреляционная длина (б) в зависимости от температуры.

При полном заполнении пор молекулами воды с понижением температуры сначала антисегнетоэлектрически упорядочиваются проекции диполей вдоль оси b , затем при более низкой температуре проекции вдоль оси a (Рис. 1b). При заполнении пор на уровне 75%, как в эксперименте [1], дальний порядок отсутствует. Вместе с тем, ниже критической температуры появляется стекольный параметр порядка Эдвардса-Андерсона, характеризующий долю замороженных диполей, и увеличивается корреляционная длина (Рис. 3b), которая соответствует радиусу полярных нанорегионов [3] (Рис. 2). С появлением этих регионов, возможно, и связана наблюдаемая частотная зависимость диэлектрической проницаемости [1], характерная для релаксоров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00314.

1. M.A. Belyanchikov, M. Savinov, Z. V. Bedran, et al, *Nature Communications* **11**, 3927 (2020).
2. V.A. Abalmasov, *Ferroelectrics* **538**, 1 (2019).
3. V.A. Abalmasov, *Journal of Physics: Condensed Matter* (accepted); arXiv:2102.00432v2.